

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20620081151595

UDC_____

廈門大學

硕 士 学 位 论 文

随钻气体分离先导技术研究

Guide Research on Light Hydrocarbons Separation
while Drilling

李樟云

指导教师姓名: 沙 勇 副教授

专 业 名 称: 化 学 工 程

论文提交日期: 2011 年 月

论文答辩时间: 2011 年 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人：

年 月 日

摘 要

在油气勘探钻井过程中，发现油气层、确定油气层的具体位置和产能至关重要，而录井是发现油气层、确定油气层的具体位置和产能的重要手段。在众多的录井油气检测技术中，钻井液气体检测技术是最重要的、最常用和最有效的技术，钻井液气体检测技术主要是对钻井液循环携带到地面的地下烃类气体和非烃类气体进行分析，帮助及时发现地下油气，现场指导钻井工作。

目前录井油气检测技术主要面临油气检测的及时性问题、连续性问题和量化问题，使得油气检测分析的质量不高，有时甚至严重失真，不能真实反映地下地层的含油气情况。随着 MWD、LWD、SWD 等技术的迅速发展，井底随钻分离检测技术是目前国外录井行业的一个主要发展趋势。井底随钻气体分离检测技术中钻井液轻烃的分离采用的是膜分离脱气技术，轻烃气体的检测采用的是光电检测技术和微色谱检测技术，井底随钻检测的实现将意味着能源勘探的新突破，将对石油勘探行业产生深远的影响。

本论文主要对钻井液轻烃膜分离脱气技术进行了研究。通过查阅文献和进行实验成功制备并挑选得到了最适合钻井液中轻烃气体分离的 PDMS 分离膜，同时还研制得到了小型化的中空纤维膜探头。通过在实验室中模拟建立常压和高压下的钻井液轻烃膜分离测试环境，来对 PDMS 分离膜的性能进行测试，主要测试 PDMS 膜的耐温性、耐压性、稳定性、对轻烃气体浓度变化的灵敏性、最大脱气效率等性能，结果表明，PDMS 膜可以在压力为 20atm、温度为 120℃ 条件下长时间稳定的运行，其耐温耐压和稳定性能良好；PDMS 对轻烃气体浓度变化的响应时间仅为 1.2 s，其对轻烃气体浓度变化的灵敏性良好；PDMS 膜的最大脱气效率达 $1041.67 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ，其脱气效率高。本文还通过实验得到了 PDMS 膜两侧浓度的关联关系，关联关系呈现很好的线性关系，符合亨利定律。最后，将研制的 PDMS 中空纤维膜探头用于真实的钻井液环境中进行测试，也可以很好的实现钻井液中轻烃气体的分离。

关键词：录井 钻井液气体检测技术 井底随钻检测 PDMS 膜 钻井液 轻烃气体

Abstract

During the process of the oil-gas exploration drilling, it is very important to discover the oil-gas reservoir and to determinate the location and the capacity of the reservoir, and the mud logging is an important technology that can achieve the main purpose of the oil-gas exploration drilling. Among many oil-gas detection techniques, the gas detection technology in the drilling mud is the most important and effective method. The gas detection technology in the drilling mud is mainly to analysis the hydrocarbons and non-hydrocarbons which are carried by the drilling fluid from underground to ground, and it is helpful to discover the oil-gas reservoir in time and to guide the drilling work on the spot.

At present, the oil-gas detection techniques in the drilling fluid mainly involve problems of oil-gas detection timeliness, continuity and quantification. These problems make the analysis quality of the oil-gas detection is not good, sometimes even have serious distortion, so the analysis results can not reflect the real oil-gas content underground. In technologies of measure while drilling (MWD), logging while drilling (LWD), and seismic while drilling (SWD) etc., which is developing rapidly, the downhole oil-gas separation and detection technology while drilling is currently a main developing tendency in the abroad mud logging industry. In the downhole oil-gas separation and detection technology while drilling, the drilling hydrocarbons separation technology is membrane separation technology, and the drilling hydrocarbons detection technology is photoelectricity detection technology or microchromatography detection technology. The realization of the downhole oil-gas separation and detection technology while drilling can be regarded as the new breakthrough in energy exploration, and will generate far-reaching influence on oil exploration industry.

This thesis mainly focuses on the research of hydrocarbons degassed by membrane from the drilling fluid. Through the literature review and experiments, we have found that PDMS membrane is the most suitable to separate hydrocarbons

from drilling fluid, at the same time, we also have successfully prepared the PDMS membrane and manufactured the small hollow fiber membrane probe. By establishing the testing environments of the hydrocarbons membrane separation at the atmospheric pressure and high pressure in the lab, we can test the properties of PDMS membrane, and the properties of PDMS membrane that have been tested mainly contain temperature resistance, pressure resistance, stability, sensitivity to the concentration of hydrocarbons, maximum degassing efficiency etc. The testing results show that PDMS membrane can work steadily at the pressure of 20 atm and the temperature of 120°C for a long time, so the properties of temperature resistance, pressure resistance and stability are very good; The response time of PDMS membrane to the concentration of hydrocarbons is just 1.2 second, so PDMS membrane has a good sensitivity to the concentration change of hydrocarbons; the maximum degassing efficiency of PDMS membrane is $1041.67 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, so it has a high degassing efficiency. In this thesis, we also have obtained the concentration relations on the two sides of PDMS membrane through experiments, the concentration relations show well linear relations, it is consistent with the Henry's Law. At last, the hollow fiber PDMS membrane probe was used in the real drilling fluid environment, and it also shows good results that hydrocarbons can be separated and detected well by the PDMS membrane from drilling fluid.

Key words: mud logging; detection; downhole; PDMS membrane; drilling; hydrocarbons.

目 录

摘 要	I
Abstract	II
前 言	1
第一章 文献综述	2
1.1 研究背景	2
1.2 目前常用的地层油气检测技术	4
1.2.1 井壁取芯技术	5
1.2.2 电测技术	5
1.2.3 钻井液气体检测技术	5
1.3 国外钻井录井行业发展的新趋势	11
1.3.1 钻井液中轻烃气体分离技术	11
1.3.2 轻烃气体检测技术	12
1.4 本文研究的主要内容及研究意义	16
1.4.1 主要研究内容	16
1.4.2 研究意义	16
1.5 本章小结	17
第二章 钻井液轻烃分离膜的选择和制备及膜分离探头的研制	18
2.1 钻井液轻烃分离膜材料的选择	18
2.2 钻井液轻烃分离膜的制备及膜分离探头的研制	19
2.3 三种材质轻烃分离膜的分离性能测试	21
2.3.1 实验仪器及试剂	21
2.3.2 实验原理及装置	22
2.3.3 探索性实验轻烃气体的选择	24
2.3.4 色谱条件的选择和优化	24
2.3.5 膜分离实验溶剂的选择	25

2.3.6 轻烃膜分离实验.....	26
2.3.6 实验小结.....	28
2.4 验证性实验.....	28
2.5 本章小结.....	30
第三章 常压下钻井液轻烃膜分离脱气研究.....	31
3.1 实验仪器及试剂.....	31
3.1.1 实验仪器.....	31
3.1.2 实验试剂.....	31
3.2 实验装置.....	32
3.3 五种纯组分轻烃气体浓度与峰面积标准曲线.....	33
3.3.1 CH ₄ 气体浓度与色谱峰面积标准曲线.....	34
3.3.2 C ₂ H ₆ 气体浓度与色谱峰面积标准曲线.....	35
3.3.3 C ₃ H ₈ 气体浓度与色谱峰面积标准曲线.....	36
3.3.4 n-C ₄ H ₁₀ 气体浓度与色谱峰面积标准曲线.....	36
3.3.5 i-C ₄ H ₁₀ 气体浓度与色谱峰面积标准曲线.....	37
3.4 常压下轻烃气体在模拟钻井液中的动态衰减规律.....	38
3.4.1 五种组分轻烃气体在 60℃ 润滑油中的动态衰减实验.....	39
3.4.2 CH ₄ 和 C ₃ H ₈ 在 120℃ 润滑油中的动态衰减实验.....	45
3.4.3 CH ₄ 在 60℃ 水中的动态衰减实验.....	48
3.5 PDMS 膜对轻烃浓度变化的响应时间.....	49
3.6 PDMS 膜脱气效率的计算.....	50
3.7 本章小结.....	51
第四章 常压下钻井液轻烃分离膜两侧浓度的关联.....	52
4.1 实验仪器及试剂.....	52
4.1.1 实验仪器.....	52
4.1.2 实验试剂.....	53
4.2 实验装置.....	53
4.3 五种组分轻烃气体在 80℃ 水中的膜两侧浓度的关联.....	55
4.4 五种组分轻烃气体在 100℃ 润滑油中的膜两侧浓度的关联.....	57
4.5 本章小结.....	59

第五章 高温高压下钻井液轻烃膜分离性能测试	60
5.1 实验仪器及试剂	60
5.1.1 实验仪器	60
5.1.2 实验试剂	60
5.2 实验装置及流程图	61
5.2.1 实验装置	61
5.2.2 实验流程	65
5.3 高温高压下模拟钻井液中轻烃气体的膜分离实验	67
5.3.1 相同压力和载气流量下，温度对钻井液轻烃膜分离的影响	67
5.3.2 相同压力和温度下，载气流量对钻井液轻烃膜分离的影响	68
5.3.3 相同载气流量和温度下，压力对钻井液轻烃膜分离的影响	69
5.4 本章小结	70
第六章 真实水基钻井液中轻烃膜分离脱气性能测试	71
6.1 真实水基钻井液的配制	71
6.2 C_3H_8 在 80℃ 水基钻井液和自来水中的动态衰减实验	72
6.2.1 C_3H_8 在 80℃ 水基钻井液中的动态衰减曲线	72
6.2.2 C_3H_8 在 80℃ 自来水中的动态衰减曲线	73
6.2.3 C_3H_8 在 80℃ 自来水与水基钻井液中的动态衰减曲线对比	74
6.3 五种组分轻烃气体在 80℃ 水基钻井液中的膜两侧浓度的关联	75
6.4 高温高压下 PDMS 膜在水基钻井液中膜分离性能的测试	77
6.5 本章小结	78
第七章 结论与展望	80
7.1 结论	80
7.2 展望	82
参 考 文 献	83
攻读硕士学位期间发表的论文	89
致 谢	90

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Introduction	1
Chapter 1 Literature Review	2
1.1 The Research Background	2
1.2 The Current Oil Gas Detection Technologies	4
1.2.1 The Side-wall Coring Technology	5
1.2.2 The Electronic Logging Technology	5
1.2.3 The Gas Detection Technology in Drilling Fluid	5
1.3 The New Research Tendency on Logging Industry on abroad.....	11
1.3.1 The Light Hydrocarbons Separation Technology in Drilling Fluid	11
1.3.2 The Light Hydrocarbons Detection Technology.....	12
1.4 The Main Research Contents and Research Meaning	16
1.4.1 The Main Research Contents	16
1.4.2 The Research Meaning	16
1.5 Chapter Summary.....	17
Chapter 2 The Selection and Preparation of Light Hydrocarbons Separation Membrane and the Manufacture of Light Hydrocarbons Separation Membrane Probe	18
2.1 The Selection of Light Hydrocarbons Separation Membrane Material.....	18
2.2 The Preparation of Light Hydrocarbons Separation Membrane and the Manufacture of Light Hydrocarbons Separation Membrane Probe.....	19
2.3 The Separation Performance Testing of Three Material Light Hydrocarbons Separation Membranes	21
2.3.1 Experimental Instruments & Reagents.....	21

2.3.2 Experimental Principle & Device.....	22
2.3.3 The Selection of Light Hydrocarbons in the Exploratory Experiment.....	24
2.3.4 The Selection and Optimization of the Chromatographic Conditions.....	24
2.3.5 The Selection of the Experimental Solvent.....	25
2.3.6 The Light Hydrocarbons Membrane Separation Experiments.....	26
2.3.7 The Summary of the Membrane Separation Experiments.....	28
2.4 The Confirmatory Experiment.....	28
2.5 Chapter Summary.....	30
Chapter 3 The Degassing Performance Research of Light Hydrocarbons Separation Membrane at Atmospheric Pressure	31
3.1 Experimental Instruments & Reagents.....	31
3.1.1 The Experimental Instruments.....	31
3.1.2 The Experimental Reagents.....	31
3.2 The Experimental Device.....	32
3.3 The Concentration & Chromatograph Peak Area Standard Curves of Five Pure Light Hydrocarbons.....	33
3.3.1 The Concentration & Chromatograph Peak Area Standard Curve of CH ₄	34
3.3.2 The Concentration & Chromatograph Peak Area Standard Curve of C ₂ H ₆	35
3.3.3 The Concentration & Chromatograph Peak Area Standard Curve of C ₃ H ₈	36
3.3.4 The Concentration & Chromatograph Peak Area Standard Curve of n-C ₄ H ₁₀	36
3.3.5 The Concentration & Chromatograph Peak Area Standard Curve of i-C ₄ H ₁₀	37
3.4 The Attenuation Law of Light Hydrocarbons in Simulation Drilling Fluids at Atmospheric Pressure	38
3.4.1 The Attenuation Experiments of Five Light Hydrocarbons in Lubricating Oil at 60℃.....	39
3.4.2 The Attenuation Experiments of CH ₄ & C ₃ H ₈ in Lubricating Oil	

at 120°C	45
3.4.3 The Attenuation Experiment of CH ₄ in Water at 60°C	48
3.5 The Response Time of PDMS Membrane When the Light Hydrocarbons Concentration Changed	49
3.6 The Degassing Efficiency of PDMS Membrane	50
3.7 Chapter Summary	51
Chapter 4 The Concentration Relations of Light Hydrocarbons at the Two Sides of PDMS Membrane at Atmospheric Pressure	52
4.1 Experimental Instruments & Reagents	52
4.1.1 The Experimental Instruments	52
4.1.2 The Experimental Reagents	53
4.2 The Experimental Device	53
4.3 The Concentration Relations of Five Light Hydrocarbons at the Two Sides of Membrane in Water at 80°C	55
4.4 The Concentration Relations of Five Light Hydrocarbons at the Two Sides of Membrane in Lubricating Oil at 120°C	57
4.5 Chapter Summary	59
Chapter 5 The Degassing Performance Research of the Light Hydrocarbons Separation Membrane at High Pressure & High Temperature	60
5.1 Experimental Instruments & Reagents	60
5.1.1 The Experimental Instruments	60
5.1.2 The Experimental Reagents	60
5.2 The Experimental Device & Flowsheet	61
5.2.1 The Experimental Device	61
5.2.2 The Experimental Flowsheet	65
5.3 The Membrane Separation Experiments of Light Hydrocarbons in Simulation Drilling Fluid at High Pressure & High Temperature	67
5.3.1 The Temperature Influence on Light Hydrocarbons Membrane Separation at the Same Pressure & Flow Rate of Carrier Gas	67

5.3.2 The Flow Rate of Carrier Gas Influence on Light Hydrocarbons Membrane Separation at the Same Pressure & Temperature.....	68
5.3.3 The Pressure Influence on Light Hydrocarbons Membrane Separation at the Same Temperature & Flow Rate of Carrier Gas.....	69
5.4 Chapter Summary.....	70
Chapter 6 The Degassing Performance Research of the Light Hydrocarbons Separation Membrane in the Real Water-based Drilling Fluid	71
6.1 The Preparation of the Real Water-based Drilling Fluid.....	71
6.2 The Attenuation Experiments of C_3H_8 in the Real Water-based Drilling Fluid & Water at 80°C.....	72
6.2.1 The Attenuation Curve of C_3H_8 in the Real Water-based Drilling Fluid at 80°C.....	72
6.2.2 The Attenuation Curve of C_3H_8 in the Water at 80°C.....	73
6.2.3 The Attenuation Curves Compare of C_3H_8 in the Real Water-based Drilling Fluid & Water at 80°C.....	74
6.3 The Concentration Relations of Five Light Hydrocarbons at the Two Sides of Membrane in the Real Water-based Drilling Fluid at 80°C.....	75
6.4 The Degassing Performance Research of PDMS Membrane in the Real Water-based Drilling Fluid at High Pressure & High Temperature.....	77
6.5 Chapter Summary.....	78
Chapter 7 Conclusion & Prospect.....	80
7.1 Conclusion.....	80
7.2 Prospect of working.....	82
References.....	83
Publication during Author's Master Period.....	89
Acknowledgements.....	90

前言

油气勘探钻井过程中，钻头的运行方向应向着油气储藏丰富的地层钻进，为此，应及时对预期路径进行评判。而录井是发现油气层、确定油气层的具体位置和产能的重要手段。目前录井中采用的油气检测技术有很多种，在众多的录井油气检测技术中，钻井液气体检测技术是最重要的、最常用和最有效的技术，是目前几乎所有的油气探井钻探过程中都必须使用的录井技术，因而也最受录井界的青睐。钻井液气体检测主要是对钻井液循环携带到地面的地下烃类气体（C1-C5）和非烃类气体进行分析，帮助及时发现地下油气，现场指导钻井工作。

目前录井油气检测技术主要面临油气检测的及时性、连续性问题、量化问题等三大重要问题，使得油气检测分析的质量不高，有时甚至严重失真，不能真实反映地下地层的含油气情况，这也是目前困扰实时准确分析钻井液中轻烃气体含量的瓶颈。

随着 MWD、LWD、SWD 等技术的迅速发展，井底随钻分离检测技术是目前录井行业的一个主要发展趋势。井底随钻分离检测技术要求钻井液中轻烃气体的分离检测在井筒内完成，而非传统的在井上实现轻烃气体的分离检测。目前国外研究的最新的随钻气体分离检测技术中钻井液轻烃分离采用的是膜分离脱气技术，轻烃检测采用的是光电检测技术和微色谱检测技术。

钻井液气体分离检测技术正朝着分离检测实时化、量化、连续化和井下随钻分离检测方向发展。近年来井底随钻气体分离检测技术正日益受到关注，其开发过程中遇到的关键问题正逐渐克服。井底随钻检测的实现将意味着能源勘探的新突破，将对石油勘探行业产生深远的影响。

本文旨在对钻井液轻烃膜分离脱气技术进行研究，主要研究内容包括钻井液轻烃分离膜的选择和制备、膜分离探头的研制；建立常压和高压的实验环境，对所选择的轻烃分离膜的分离性能进行测试及通过实验得到轻烃分离膜两侧各轻烃组分的浓度关联关系；最后将所研制的轻烃膜分离探头用于真实的现场环境中进行测试。

第一章 文献综述

1.1 研究背景

在油气勘探钻井过程中,发现油气层、确定油气层的具体位置和产能至关重要,而录井是发现油气层、确定油气层的具体位置和产能的重要手段^[1]。录井主要是通过通过在钻井过程中采集、检测和分析钻井岩心、岩屑、油气水和相关的钻井参数,实现恢复地下地层岩性剖面、发现和评价油气层、监控钻井工程施工安全三大功能,尤其是在发现油气层、确定油气层的具体位置和产能方面,具有发现油气及时、资料真实可靠等显著特点^[2]。

最初,钻井过程中发现油气靠的是肉眼观察从井底返出的钻井液是否有油花或气泡,以及由钻井液从井底携带至地面的岩屑是否含油,后来出现了简单的荧光分析技术、气体检测技术。经过最近几十年的发展,发现和评价油气层的录井油气检测技术种类越来越多,有钻井液气体检测(全烃检测、组分色谱分析)技术、岩石热裂解分析技术(井壁取芯技术)、二维和三维定量荧光分析技术、灌顶气轻烃气相色谱分析技术、钻井液性能(滤液离子、相对密度、温度、电导率、电阻率、流量、体积)分析技术(电测技术)等,形成了比较完整的油气检测技术系列^[3]。多种油气检测技术的应用,为录井工作者提供了丰富的地层油气信息,有助于及时发现和准确评价油气层,在石油和天然气勘探开发中有着其他手段不可替代的作用。

由于地层的实际轻烃(C1—C5)含量是代表油气储藏的直接指标,如图 1-1 所示,在钻井过程中地层轻烃含量直接同地层油气储量紧密相关^[4],因此在上述众多的录井油气检测技术中,钻井液气体检测技术是最重要的、最常用和最有效的技术,是目前几乎所有的油气探井钻探过程中都必须使用的录井技术,因而也最受录井界的青睐。钻井液气体检测主要是对钻井液循环携带到地面的地下烃类气体(C1-C5)和非烃类气体进行分析,帮助及时发现地下油气,现场指导钻井工作^[5]。

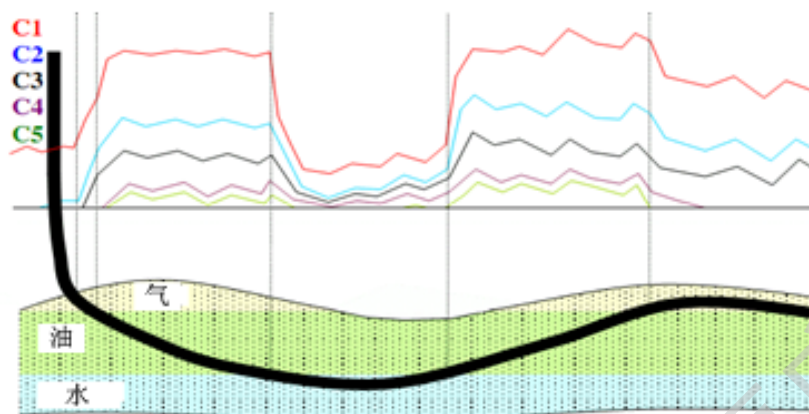


图 1-1 钻井过程地层轻烃含量变化示意图

Fig.1-1 The content of light hydrocarbon in formation while drilling

随着钻井技术的飞速发展和对钻井安全的要求越来越高,录井油气检测技术目前主要面临以下三个方面的问题:

首先是油气检测的及时性问题。尽管录井油气检测的种类很多,但是能够真正实现直接实时检测地下地层油气的技术几乎没有,目前的油气检测技术都是地面检测。这些检测技术由于受到钻井液上返迟到时间的影响,往往会在钻开地层油气层十几分钟或几十分钟后才能检测到油气的存在。在钻井过程中,由于地层油气大量进入井筒会引起钻井液密度降低,使地层压力高于钻井液柱压力,严重失衡会导致井喷,越早检测到地下的油气异常,就能越早避免事故的发生。因此,油气检测技术必须尽可能地缩短钻开油气层与检测到油气存在之间的时间,提高油气检测的及时性,实现真正意义上的随钻油气检测^[6]。

其次是油气检测的连续性问题。连续地进行油气检测,对于发现不同厚度油气层的重要意义是不言而喻的。就现有的录井油气检测技术来说,能够做到连续检测的技术并不多。岩石热解分析、荧光分析和罐顶气轻烃气相色谱分析等技术受采样方式和分析周期的限制,很难做到连续分析。钻井液性能(滤液离子、相对密度、温度、电导率、电阻率、流量、体积)分析,由于综合录井仪传感器、信号采集和计算机处理技术的发展,实现了真正意义的连续测量,但由于这些参数只是从不同侧面反映了油气水对钻井液性能产生的影响,具有多解性,在油气识别上只能作为参考资料。钻井液气体检测中的全烃检测和组分色谱分析,目前前者实现了连续检测,后者由于采用色谱分析的手段,虽然近几年采用了快速色谱技术,使一次采样分析周期缩短到了 30 秒,但其分析原理决定了其永远做不

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库